

ETHYLENE TRIMERIZATION CATALYST AND METHOD FOR TRIMERIZING ETHYLENE USING THE SAME

Publication number: JP2001096164

Publication date: 2001-04-10

Inventor: YAMAMOTO TOSHIHIDE; OGURI MOTOHIRO; OKADA HISANORI; MURAKITA YOSHIYUKI; YOSHIDA OSAMU

Applicant: TOSOH CORP

Classification:

- international: *B01J31/22; C07B61/00; C07C2/34; C07C11/107; C07F11/00; C08F4/605; C08F4/619; C08F10/00; C08F10/02; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; C07F11/00; C08F4/00; C08F10/00; (IPC1-7): C08F4/605; C08F10/02; B01J31/22; C07C2/34; C07C11/107*

- European:

Application number: JP19990278848 19990930

Priority number(s): JP19990278848 19990930

Report a data error here

Abstract of JP2001096164

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently and highly selectively produce 1-hexene from ethylene.
SOLUTION: An ethylene trimerization catalyst comprises a transition metal complex with a coordinated neutral multidentate ligand having a tripod type structure, represented by the formula $LCrX_n$ (L is a neutral multidentate ligand having a tripod type structure; X is one or more kinds selected from a group consisting of a halogen atom, an amide group, a sulphonyl group, and an alkoxy group; M is a transition metal complex among group 3-10 in the periodic table; and n is an integer equal to the oxidation number of the transition metal complex M), an alkyl metal compound, and radical anions.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-96164

(P2001-96164A)

(43) 公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ページコード (参考)
B 0 1 J 31/22		B 0 1 J 31/22	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 2/34		C 0 7 C 2/34	4 H 0 0 6
	11/107		4 H 0 3 9
C 0 7 F 11/00		C 0 7 F 11/00	A 4 H 0 5 0
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0 4 J 0 2 8
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-278848

(22) 出願日 平成11年9月30日 (1999.9.30)

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3丁目5-1

(72) 発明者 小栗 元宏

三重県四日市市別名6丁目7-8

(72) 発明者 岡田 久則

三重県四日市市垂坂368-1

(72) 発明者 村北 栄之

三重県四日市市別名3丁目4-1

(72) 発明者 吉田 統

三重県桑名市新西方5-304

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量体触媒及びこの触媒を用いるエチレンの三量化方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造する。

【解決手段】 $LCrX_n$ (式中、Lは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Xはハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アルコキシ基からなる群より選ばれた1種以上を表す。Mは周期表3~10族の遷移金属を表し、nは遷移金属Mの酸化数に等しい整数である。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物およびラジカルアニオンからなる触媒を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(1)

L^1MX_n 。(1)

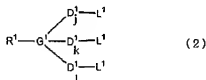
(式中、L¹は三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Xはハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アルコキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。Mは周期表3～10族の遷移金属を表し、nは遷移金属Mの酸化数に等しい整数である。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表3～10族の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒。

【請求項2】遷移金属が周期表6族金属であること特徴とする請求項1に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項3】遷移金属がクロムであること特徴とする請求項1または請求項2に記載のエチレンの三量化触媒。

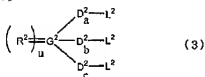
【請求項4】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、下記一般式(2)

【化1】



(式中、J, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D¹はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2個の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【化2】



(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D²はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2個の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素またはリン、R²は酸素またはイオウを表す。)で示される三座配位子であることを特徴とする請求項1乃至請求項3に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項5】三脚型構造を有する中性の多座配位子が、facialに配位した周期表3～10族の遷移金属錯体を用いることを特徴とする請求項1乃至請求項4に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項6】アルキル金属化合物が、下記一般式(4)

$R_pM'X_q$ 。(4)

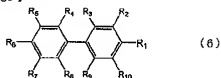
(式中、pは0<p≤3であり、qは0≤q<3であり、しかもp+qは1～3である。M'はリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛、ホウ素またはアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、Xは水素原子、アルコキシ基、アミド基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項5に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項7】ラジカルアニオンが、下記一般式(5)

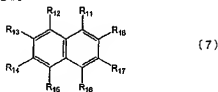
$A \cdot \cdot M'^{1-}$ 。(5)

(式中、A, Rは下記一般式(6)から(8)から選ばれる1種以上を表し

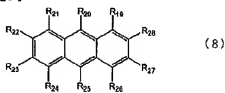
【化3】



【化4】



【化5】



(式中、R1からR28は各々独立して、水素原子、周期表13族、14族、15族または16族元素を含有する置換基であり、隣接する2つの置換基が環状構造若しくは芳香族環を形成していても良く、Ar部位の芳香族環上の炭素原子が15族元素または16族元素に置換されたヘテロ元素含有芳香族化合物である場合も含む。)M¹⁻は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属から選ばれる1種以上の金属を表す。)で示される化合物であることを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項8】ラジカルアニオンがナトリウムナフタレン、ナトリウムピフェニル、リチウム(1-N-ジメチルアルミ)ナフタレン、ナトリウム(1-N, N-ジメチルアルミ)ナフタレン)、カリウム

(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、リチウム(4,4'-ジ(モープチル)ビフェニル)、マグネシウムアントラセンからなる群より選ばれる少なくとも1種以上であることを特徴とする請求項1乃至請求項7に記載のエチレンの三量化触媒。

【請求項9】請求項1乃至請求項8のいずれかに記載のエチレン三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンの三量化触媒及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率的、かつ高選択的に製造するエチレンの三量化触媒、及びその触媒を用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法としては、例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ピロール含有化合物、金属アルキル化合物及びハライドからなる触媒系が、また特開平8-59732号公報には、クロム化合物、金属アルキル化合物及び酸アミドまたはイミド化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】また、特開平6-298673号公報には、クロミウム塩の多座配位子であるホスフィン、アルシ及び/またはスチビンの配位錯体とアルミノキサンからなる触媒が開示されている。さらに、特開平10-7712号公報には、特定の窒素配位子が配位したクロムの塩素錯体やアルキル錯体とアルミニウム化合物からなる触媒が、特開平10-231317号公報には、環状ポリアミンまたはヒドロトリス(ピラゾリル)ボレートが配位したクロム錯体とアルキルアルミニウム化合物からなる触媒が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、1-ヘキセンと同時にポリエチレンが多く副生する欠点がある。また、触媒の構成成分であるポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(アルミノキサンとも称する)は、アルキルアルミニウムと水を反応させて得られる重合体であるため、一定の品質を有するポリヒドロカルビルアルミニウムオキシドの合成が難しい。それ故、エチレンの三量化反応においても再現性のよい反応を行うことができないという問題があった。

【0005】特開平6-239920号公報に記載の方

法は、ポリエチレンの副生が少なく、この点ではかなり改善している。しかし、触媒の構成成分であるピロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい。従って、取り扱いが難しいばかりか、反応終了後は着色成分を除去するための処理または新たな装置を必要とする等、工業的な触媒としては十分なものではなかった。また、特開平8-59732号公報に記載の方法では、触媒の構成成分である酸アミドまたはイミド化合物の中で活性を得るには、ある特定のイミド化合物、即ちマレイミドを用いる必要がある。マレイミドは溶解性が低いため触媒調製が煩雑であり、しかも、マレイミドは入手が難しいばかりか高価であり、経済性の面においても問題がある。

【0006】一方、特開平6-298673号公報に記載の方法では、再現性よく合成することできないアルミノキサンを用いなければいけないという問題があった。また、特開平10-7712号公報に記載の方法は、触媒活性が低いという問題があった。さらに、特開平10-231317号公報に記載の方法は、1-ヘキセンよりもポリエチレンの生成が多いばかりか、オリゴマー中の1-ヘキセン選択性も低いという欠点があった。

【0007】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的はLLDPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率的、かつ高選択的に製造し、しかも取り扱いが容易なエチレンの三量化触媒、及びこの触媒を用いたエチレンの三量化方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、特定の多座配位子が配位した周期表3~10族の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いると高活性でエチレンの三量化反応が進行し、高選択的に1-ヘキセンが生成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち本発明は、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表3~10族の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】次に、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0011】本発明においては、エチレンの三量化触媒を構成する一成分として、下記一般式(1)



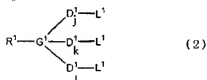
式中、Lは三脚型構造を有する中性の多座配位子であり、Xはハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アル

コキシ基からなる群より選ばれる1種以上を表す。Mは周期表3～10族の遷移金属を表し、nは遷移金属Mの酸化数に等しい整数である。)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した周期表3～10族の遷移金属錯体が用いられる。

【0012】ここで、周期表3～10族の遷移金属錯体に配位させる三脚型構造を有する中性の多座配位子として用いられるものは特に限定されないが、例えば、下記一般式(2)

【0013】

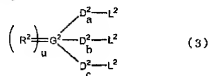
【化6】



【0014】(式中、j, k, mはそれぞれ独立して0～6の整数である。D^jはそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L¹はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G¹は炭素またはケイ素、R¹は水素基、炭素数1～10のアルキル基または炭素数6～10のアリール基を表す。)または下記一般式(3)

【0015】

【化7】



【0016】(式中、a, b, cはそれぞれ独立して0～6の整数であり、uは0または1の整数である。D^aはそれぞれ独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、L²はそれぞれ独立して、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を表す。また、G²は窒素またはリン、R²は炭素またはイオウを表す。)で示される三座配位子が好適なものとして挙げられる。

【0017】上記一般式(2)及び(3)において、D¹及びD²としては特に限定されるものではないが、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基等が挙げられる。また、その置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基類、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基類等が挙げられる。

【0018】一般式(2)及び(3)において、L¹及びL²で示される周期表14族、15族、16族または

17族元素を含有する置換基は特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基類、フェノキシ基、

2, 6-ジメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基類、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基等のアルキルチオ基類、フェニルチオ基、トリルチオ基等のアリールチオ基類、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ビス(トリメチルシリル)アミノ基等のジアルキルアミノ基類、ジフェニルアミノ基等のジアリールアミノ基類、メチルフェニル基等のアルキルアリールアミノ基類、ジメチルホスフィノ基、ジエチルホスフィノ基等のジアルキルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、ジトリルホスフィノ基等のジアリールホスフィノ基、メチルフェニルホスフィノ基等のアルキルアリールホスフィノ基類が挙げられる。

【0019】また、フリル基、ベンゾフリル基、チエニル基、ベンゾチエニル基、ピラゾリル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ビリジル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インダゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、オキサゾリル基、チアゾール基等の周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基類が挙げられる。これらの複素環基類の環上の置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0020】一般式(2)におけるR¹は特に限定されるものではないが、例えば、水素基類、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンジル基、ヒドロキシメチル基、シアノエチル基、アリル基、トリフルオロプロピル基等の炭素数1～10のアルキル基類またはフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基等の炭素数6～10のアリール基類が挙げられる。

【0021】上記一般式(2)及び(3)で示される三脚型構造を有する中性の三座配位子は特に限定されるものではないが、例えば、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する置換基を持つ多座配位子としては、トリス(メトキシメチル)メタン、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)プロパン、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)ブタン、1, 1, 1-トリリス(エトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(プロポキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ブトキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(フェニルメチル)エタン等の含酸素三座配位子類、1, 1, 1-トリリス(メチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ブチルチオメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(フェニルチオメチル)エタン等の含イオウ三座配位子類、1, 1, 1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタン、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルアミノメチル)エタン等の含窒素三座配位子類、1, 1, 1-トリリス(ジフェニル

ホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタン等の含リン三座配位子類が挙げられる。

【0022】さらに、周期表14族、15族、16族または17族元素を含有する複素環基を持つ多座配位子としては、トリフリルメタン、トリス(5-メチル-2-フリル)メタン、トリス(5-エチル-2-フリル)メタン、トリス(5-ブチル-2-フリル)メタン、1, 1, 1-トリフリルエタン、トリフリルアミン、トリフリルホスフィン、トリフリルホスフィンオキシド等の含酸素三座配位子類、トリス(チエニル)メタン等の含イオウ三座配位子類、トリス(ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジソプロピル-1-ピラゾリル)メタン、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)プロパン、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)ブタン、トリス(2-ピリジリル)メタン、トリス(6-メチル-2-ピリジリル)メタン、トリス(2-ピリジリル)アミン、トリス(2-ピリジリル)ホスフィン、トリス(2-ピリジリル)ホスフィンオキシド、トリス(2-ピリジリル)ヒドロキシメタン、トリス(1-イミダゾリル)メタン等の含窒素三座配位子類が挙げられる。

【0023】本発明において、上記一般式(1)のXで用いられるハロゲン原子、アミド基、スルホニル基、アルコキシ基は特に限定されるものではないが、ハロゲン原子としては例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジ(n-プロピル)アミド基、ジ(iso-プロピル)アミド基、ジ(n-ブチル)アミド基、ジ(iso-ブチル)アミド基、ジ(sec-ブチル)アミド基、ジ(tert-ブチル)アミド基、ジシクロヘキシルアミド基、ジ(n-オクチル)アミド基、ジベンジルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基またはジフェニルアミド基等が挙げられる。スルホニル基としては、例えば、メタンスルホニル基、エタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基またはトリフルオロメタンスルホニル基等が挙げられる。また、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基およびtert-ブトキシ基等を挙げることができる。

【0024】本発明に使用される周期表3~10族の遷移金属としては、特に限定されるものではないが、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、マンガ

ン、レニウム、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケルなどを例示することができる。遷移金属の価数は、特に制限されない。

【0025】上記一般式(1)で示される周期表3~10族の遷移金属錯体の具体的な例としては特に限定されるものではないが、例えば、トリス(メトキシメチル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(プロトキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリフリルメタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(3, 5-ジソプロピル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(2-ピリジリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(6-メチル-2-ピリジリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(2-ピリジリル)アミンスカンジウムトリクロライド(111)、トリス(1-イミダゾリル)メタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリクロライド(111)等のスカンジウム錯体、トリス(メトキシメチル)メタンチタニトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンチタニトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(エトキシメチル)エタンチタニトリクロライド(111)、トリフリルメタンチタニトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンチタニトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンチタニトリクロライド(111)、トリフリルメタンチタニトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンチタニトリクロライド(111)、1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンチタニトリクロライド(111)、トリス(ピラゾリル)メタンチ

タントリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) メタンタントリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エンタタントリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル) メタンタントリクロライド (III)、トリス (6-メチル-2-ビリジル) メタンタントリクロライド (III)、トリス (2-ビリジル) アミンタントリクロライド (III)、トリス (1-イミダゾリル) メタンタントリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エンタタントリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エンタタントリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エンタタントリクロライド (III) 等のタントリクロライド、トリス (メトキシメチル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (メトキシメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (エトキシメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ブトキシメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、トリマフルメタンバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジメチルアミノメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、トリス (ビラゾリル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ビラゾリル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、トリス (3, 5-ジフェニル-1-ビラゾリル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、トリス (2-ビリジル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、トリス (6-メチル-2-ビリジル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、トリス (2-ビリジル) アミンバナジウムトリクロライド (III)、トリス (1-イミダゾリル) メタンバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エンタバナジウムトリクロライド (III) 等のバナジウム錯体、トリス

(メトキシメチル) エタングロムトリクロライド (I I 1)、1、1、1-トリリス(メトキシメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(エトキシメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(プトキシメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(フェノキシメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、トリアリルメタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(メチルチオメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(ビザゾリル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(3、5-ジメチル-1-ビザゾリル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(3、5-ジメチル-1-ビザゾリル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(3、5-ジイソプロピル-1-ビザゾリル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(3、5-ジフェニル-1-ビザゾリル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(2-ビギジル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(6-メチル-2-ビギジル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(2-ビギジル)アミングロムトリクロライド(I I 1)、トリス(1-イミダゾリル)メタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタングロムトリクロライド(I I 1)等のクロム錯体、トリス(メトキシメチル)メタンマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(メトキシメチル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(エトキシメチル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(プトキシメチル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(フェノキシメチル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、トリフルオロメタマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(メチルチオメチル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、トリス(ビザゾリル)メタマンガントリクロライド(I I 1)、トリス(3、5-ジメチル-1-ビザゾリル)メタマンガントリクロライド(I I 1)、1、1、1-トリリス(3、5-ジメチル-1-ビザゾリル)エタマンガントリクロライド(I I 1)、トリス(3、5-ジイソプロピル-1-ビザゾリル)メタマンガントリクロライド(I I 1)、トリス(2-ビギ

[illegible]

クロライド (I I I)、トリス (ビザゾリル) メタン
バルトリクロライド (I I I)、トリス (3、5-ジ
メチル-1-ビザゾリル) メタンバルトリクロ
ライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル
-1-ビザゾリル) エタンバルトリクロライド (I
I I)、トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ビザ
ゾリル) メタンバルトリクロライド (I I I)、トリ
ス (3, 5-ジフェニル-1-ビザゾリル) メタンバ
ルトリクロライド (I I I)、トリス (2-ビジ
ル) メタンバルトリクロライド (I I I)、トリス
(6-メチル-2-ビジリル) メタンバルトリクロ
ライド (I I I)、トリス (2-ビジリル) アミンバ
ルトリクロライド (I I I)、トリス (1-イミダ
ゾリル) メタンバルトリクロライド (I I I)、1,
1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタ
ンバルトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス
(ジフェニルホスフィノメチル) エタンバルトリ
クロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジフェル
ホスフィノメチル) エタンバルトリクロライド (I
I I) 等のバルトリクロ、トリス (メトキシメチル) メ
タンバルトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリ
ス (メトキシメチル) エタンバルトリクロ
ライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (エトキシメチル) エ
タンバルトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリ
ス (プロトキシメチル) エタンバルトリクロ
ライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (フェノキシメチ
ル) エタンバルトリクロライド (I I I)、トリ
フルメタンバルトリクロライド (I I I)、1, 1,
1, 1-トリス (メチルチオメチル) エタンバル
トリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジメチ
ルアミメチル) エタンバルトリクロライド (I
I I)、トリス (ビザゾリル) メタンニッケルトリ
クロライド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビ
ザゾリル) メタンニッケルトリクロライド (I I I)、
1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ビザゾリル)
エタンニッケルトリクロライド (I I I)、トリ
ス (3, 5-ジイソプロピル-1-ビザゾリル) メタン
ニッケルトリクロライド (I I I)、トリス (3, 5-ジ
フェニル-1-ビザゾリル) メタンニッケルトリ
クロライド (I I I)、トリス (2-ビジリル) メタン
ニッケルトリクロライド (I I I)、トリス (6-メチル-2
-ビジリル) メタンニッケルトリクロライド (I
I I)、トリス (2-ビジリル) アミンニッケルトリ
クロライド (I I I)、トリス (1-イミダゾリル) メ
タンニッケルトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリ
ス (ジフェルホスフィノメチル) エタンニッケ
ルトリクロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジ
フェルホスフィノメチル) エタンニッケルトリ
クロライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジフェル
ホスフィノメチル) エタンニッケルトリクロ
ライド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジフェルホス
フィノメチル) エタンニッケルトリクロライド
(I I I) 等のニッケルトリクロライド (I I I) 等の

ケル）錯体，トリス（ビザゾリル）メタンイットリウムトリクロライド（I II），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンイットリウムトリクロライド（I I I），1，1，1-トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）エタンイットリウムトリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジソプロピルー1-ビザゾリル）メタンイットリウムトリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンイットリウムトリクロライド（I I I）等のイットリウム錯体，トリス（ビザゾリル）メタンモリブデントリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンモリブデントリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジソプロピルー1-ビザゾリル）メタンモリブデントリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンモリブデントリクロライド（I I I）等のモリブデン錯体，トリス（ビザゾリル）メタルテニウムトリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンモリブデントリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンテニウムトリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンテニウムトリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンテニウムトリクロライド（I I I）等のテニウム錯体，トリス（ビザゾリル）メタンコバレンストリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタロジウムトリクロライド（I I I），1，1，1-トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）エタンコバレンストリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジソプロピルー1-ビザゾリル）メタンコバレンストリクロライド（I I I），トリス（3，5-ジフェニルー1-ビザゾリル）メタンコバレンストリクロライド（I I I）等のコバレンス錯体，トリス（メキシメチル）メタンスカンジウムトリメトキシド（I I I），1，1，1-トリス（メキシメチル）エタンスカンジウムトリメトキシド（I I I），1，1，1-トリス（エトキシメチル）エタンスカンジウムトリメトキシド（I I I），トリス（フエキシメチル）エタンスカンジウムトリメトキシド（I I I），1，1，1-トリス（メチルオキシメチル）エタンスカンジウムトリメトキシド（I I I），トリス（ビザゾリル）メタノスカンジウムトリメトキシド（I I I），トリス（3

5-ジメチル-1-ヒバゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(3, 5-ジメチル-1-ヒバゾリル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III) トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ヒバゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ヒバゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(2-ヒビジル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ヒビジル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(2-ヒビジル)アミンスカンジウムトリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンスカンジウムトリメトキシド(III)等のスカンジウム錯体、トリス(メトキシメチル)メタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(メトキシメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(エトキシメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ブトキシメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(フェノキシメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、トリフルオロメタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(メチルオキシメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジメチルアミノメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(ヒバゾリル)メタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ヒバゾリル)メタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(3, 5-ジメチル-1-ヒバゾリル)エタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ヒバゾリル)メタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ヒバゾリル)メタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(2-ヒビジル)メタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(6-メチル-2-ヒビジル)メタンチタニトリメトキシド(III)、トリス(2-ヒビジル)アミンチタニトリメトキシド(III)、トリス(1-イミダゾリル)メタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)、1, 1, 1-トリリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンチタニトリメトキシド(III)等のチタン錯体、トリス(メトキシメチル)メタンバジウムトリメトキシド(III)、1, 1, 1-

1. 1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III), トリス(ビザリル)メタン鉄トリメトキシド(III), トリス(3, 5-ジメチル-1-ビザリル)メタン鉄トリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ビザリル)エタン鉄トリメトキシド(III), トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ビザリル)メタン鉄トリメトキシド(III), トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビザリル)メタン鉄トリメトキシド(III), トリス(2-ビザリル)メタン鉄トリメトキシド(III), トリス(6-メチル-2-ビザリル)メタン鉄トリメトキシド(III), トリス(2-ビザリル)アミン鉄トリメトキシド(III), トリス(1-イミダギル)メタン鉄トリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン鉄トリメトキシド(III)等の鉄錯体, トリス(メトキシメチル)メタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(メトキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ブトキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(フェノキシメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), トリファリルメタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(メチルチオメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジメチルアミノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(ビザリル)メタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(3, 5-ジメチル-1-ビザリル)メタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ビザリル)メタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(3, 5-ジフェニル-1-ビザリル)メタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(2-ビザリル)メタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(6-メチル-2-ビザリル)メタンコバルトトリメトキシド(III), トリス(2-ビザリル)アミンコバルトトリメトキシド(III), トリス(1-イミダギル)メタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III), 1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタンコバルトトリメトキシド(III)等のコバルト錯体,

リズ (メトキシメチル) メタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (メキシメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (エトキシメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (プロキシメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリフルロメタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (メチルオメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルアミノメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (ビラゾリル) メタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) メタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (2-ビラジリル) メタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (6-メチル-2-ビラジリル) メタンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (2-ビラジリル) アミンニッケルトリメトキシド (I I I)、トリス (1-イミダゾリル) メタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチル) エタンニッケルトリメトキシド (I I I) 等のニッケル錯体、トリス (ビラゾリル) メタンモリブデントリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) メタンモリブデントリメトキシド (I I I)、1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンモリブデントリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンモリブデントリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) メタンモリブデントリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) メタンモリブデントリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンモリブデントリメトキシド (I I I)、トリス (3, 5-ジメチル-1-ビラゾリル) エタンモリブデントリメトキシド (I I I) 等のモリブデン錯体、トリス (ビラゾリル) メタンタングステントリメトキシド (I I I)、トリス

(ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス
(エトキシメチル) エタンバナジウムトリス (ジエチル
アミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (ブトキシメ
チル) エタンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (I
I I), 1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタ
ンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (I I I), ト
リフルメタンバナジウムトリス (ジエチルアミド)
(I I I), 1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル)
エタンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (ジメチルアミノメチル) エ
タンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (I I I),
トリス (ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチ
ルアミド) (I I I), トリス (3, 5-ジメチル-1-
ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチルアミ
ド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチ
ル-1-ピラゾリル) エタンバナジウムトリス (ジエチ
ルアミド) (I I I), トリス (3, 5-ジイソプロピ
ル-1-ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチ
ルアミド) (I I I), トリス (3, 5-ジフェニル
-1-ピラゾリル) メタンバナジウムトリス (ジエチル
アミド) (I I I), トリス (2-ピリジル) メタンバナ
ジウムトリス (ジエチルアミド) (I I I), トリス
(6-メチル-2-ピリジル) メタンバナジウムトリス
(ジエチルアミド) (I I I), トリス (2-ピリジ
ル) アミンバナジウムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), トリス (1-イミダゾリル) メタンバナジウムトリ
ス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリ
ス (ジメチルホスフィノメチル) エタンバナジウムトリ
ス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス
(ジフェニルホスフィノメチル) エタンバナジウムトリ
ス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス
(ジエチルホスフィノメチル) エタンバナジウムトリ
ス (ジエチルアミド) (I I I) 等のバナジウム錯体, ト
リス (メトキシメチル) メタノクロムトリス (ジエチル
アミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (メトキシメ
チル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (エトキシメチル) エタノ
クロムトリス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-
トリス (ブトキシメチル) エタノクロムトリス (ジエ
チルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (フェノ
キシメチル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド)
(I I I), トリフルメタンクロムトリス (ジエチル
アミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (メチルチオ
メチル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (ジメチルアミノメチル) エ
タノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I I), トリ
ス (ピラゾリル) メタノクロムトリス (ジエチルアミ
ド) (I I I), トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラ
ゾリル) メタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ピ

ラゾリル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I
I I), トリス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾ
リル) メタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), トリス (3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)
メタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I I), ト
リス (2-ピリジル) メタノクロムトリス (ジエチルア
ミド) (I I I), トリス (6-メチル-2-ピリジ
ル) メタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), トリス (2-ピリジル) アミンクロムトリス (ジ
エチルアミド) (I I I), トリス (1-イミダゾリ
ル) メタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチ
ル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (ジフェニルホスフィノメチ
ル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I
I), 1, 1, 1-トリス (ジエチルホスフィノメチ
ル) エタノクロムトリス (ジエチルアミド) (I I I)
等のクロム錯体, トリス (メトキシメチル) メタマン
ガントリス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-
トリス (メトキシメチル) エタノマンガントリス (ジ
エチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (エ
トキシメチル) エタノマンガントリス (ジエチルアミ
ド) (I I I), 1, 1, 1-トリス (ブトキシメチル) エ
タノマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I),
1, 1, 1-トリス (フェノキシメチル) エタノマンガ
ントリス (ジエチルアミド) (I I I), トリフルメ
タンマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I),
1, 1, 1-トリス (メチルチオメチル) エタノマンガ
ントリス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1-トリ
ス (ジメチルアミノメチル) エタノマンガントリス
(ジエチルアミド) (I I I), トリス (ピラゾリル)
メタノマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I),
トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) メタノ
マンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1,
1-トリス (3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル) エタ
ノマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), トリ
ス (3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル) メタ
ノマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), トリ
ス (3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル) メタノマン
ガントリス (ジエチルアミド) (I I I), トリス (2-
ピリジル) メタノマンガントリス (ジエチルアミド)
(I I I), トリス (6-メチル-2-ピリジル) メタ
ノマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), トリ
ス (2-ピリジル) アミンマンガントリス (ジエチルア
ミド) (I I I), トリス (1-イミダゾリル) メタ
ノマンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), 1,
1, 1-トリス (ジメチルホスフィノメチル) エタノ
マンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1,
1-トリス (ジフェニルホスフィノメチル) エタノ
マンガントリス (ジエチルアミド) (I I I), 1, 1, 1

1)、1, 1, 1-トリス(ジフェニルホスフィノメチル)エタンニッケルトリス(ジエチルアミド) (111)、1, 1, 1-トリス(ジエチルホスフィノメチル)エタンニッケルトリス(ジエチルアミド) (111)等のニッケル錯体、トリス(ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド) (111)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンイットリウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンイットリウムトリス(ジエチルアミド) (111)等のイットリウム錯体、トリス(ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド) (111)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンモリブデントリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンモリブデントリス(ジエチルアミド) (111)等のモリブデン錯体、トリス(ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド) (111)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンルテニウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンルテニウムトリス(ジエチルアミド) (111)等のルテニウム錯体、トリス(ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド) (111)、1, 1, 1-トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)エタンロジウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジイソプロピル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド) (111)、トリス(3, 5-ジフェニル-1-ピラゾリル)メタンロジウムトリス(ジエチルアミド) (111)等のロジウム錯体など中性配位子が配位したアミド遷移金属錯体を挙げることができる。

【0026】これらのうち触媒活性の面から、遷移金属としてクロム金属が好ましく、クロム金属の価数は3価が好ましい。また、一般式(1)で示される三脚型構造を有する中性の多座配位子としては、波条環基を持つ含窒素三座配位子類が好ましく用いられ、より好ましくは

トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンが用いられる。また、Xとしてはハロゲン原子が好ましく用いられる。さらに好ましい三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体としては、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリル)メタンクロムトリクロライド(111)が用いられる。

【0027】本発明において、上記の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体の合成法は特に限定されるものではないが、例えば、多座配位子と遷移金属化合物とから公知の錯体形成法[例えば、Inorg. Chem., 25, 1080 (1986)等]により容易に合成することができる。この場合、使用できる遷移金属化合物としては特に限定されるものではないが、例えば、塩化スカンジウム(111)、臭化スカンジウム(111)、ヨウ化スカンジウム(111)、塩化チタン(111)、トリス(テトラヒドロフラン)チタントリクロライド(111)、塩化バナジウム(111)、トリス(テトラヒドロフラン)バナジウムトリクロライド(111)、臭化バナジウム(111)、ヨウ化バナジウム(111)、フッ化バナジウム(111)、塩化クロム(111)、塩化クロム(111)、臭化クロム(111)、臭化クロム(111)、ヨウ化クロム(111)、フッ化クロム(111)、フッ化クロム(111)、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド(111)、トリス(1, 4-ジオキサン)クロムトリクロライド(111)、トリス(ジエチルエーテル)クロムトリクロライド(111)、トリス(ピリジン)クロムトリクロライド(111)、トリス(アセトニトリル)クロムトリクロライド(111)、塩化マンガン(111)、臭化マンガン(111)、ヨウ化マンガン(111)、フッ化マンガン(111)、塩化コバルト(111)、臭化コバルト(111)、フッ化コバルト(111)、ヨウ化コバルト(111)、塩化鉄(111)、塩化鉄(111)、臭化鉄(111)、臭化鉄(111)、ヨウ化鉄(111)、フッ化鉄(111)、塩化ニッケル(111)、フッ化ニッケル(111)、塩化イットリウム(111)、臭化イットリウム(111)、ヨウ化イットリウム(111)、塩化モリブデン(111)、臭化モリブデン(111)、塩化ロジウム(111)、臭化ロジウム(111)、臭化ルテニウム(111)、臭化ルテニウム(111)等が挙げられる。

【0028】前記の多座配位子と遷移金属化合物を反応させ、遷移金属錯体を形成させる際の遷移金属の濃度は特に制限されない。また、ここで用いられる溶媒としては特に限定されるものではないが、有機溶媒が好ましく用いられる。例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロヘキサン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素

類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類が挙げられる。また、上記溶媒はそれぞれ単独で用い得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0029】また、錯体形成反応は、 -80°C から使用する反応溶媒の沸点までの任意の温度で行われ、好ましくは $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ である。反応溶媒の沸点以上の温度で錯体形成反応を行う場合には、加圧下で行うこともできる。反応時間は特に制限されず、通常1分～48時間、好ましくは5分～24時間である。なお、反応時のすべての操作は、空気と水分を避けて行なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0030】多座配位子が配位した遷移金属錯体は、通常固体として沈殿するので、別により反応溶媒から分離できる。さらに、必要に応じて、上記溶媒を用いて洗浄を行った後、真空乾燥してエチレンの三量体触媒における構成成分の一つである遷移金属錯体が合成される。なお、沈殿しない場合は、溶剤除去、貧溶媒の追加あるいは冷却処理等により沈殿させることができる。

【0031】本発明においては、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体のうち、その多座配位子がfacialに配位した遷移金属錯体を用いることが好ましい。多座配位子がfacialに配位した遷移金属錯体を用いることにより、ポリエチレンの副生が抑えられる等の効果が顕著に認められる。ここで、多座配位子がfacialに配位した錯体とは、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体の異性体の一つである【化学選書 有機金属化学—基礎と応用—、143頁(装部)】。即ち、多座配位子により3つの配位座が占有された6配位八面体型錯体において、多座配位子が、3つの配位座が互いにシス位になるような配置で配位していることを意味する。

【0032】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、 p は $0 < p \leq 3$ であり、 q は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1～3である。 M^+ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロンまたはアルミニウムを表し、 R は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれる1種以上を表し、 X は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれる1種以上を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0033】上記一般式(4)において、炭素数1～10のアルキル基は特に限定されるものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ジクロヘキシル基またはオクチル基等が挙げられる。アルコ

キシド基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシド基、エトキシド基、ブトキシド基またはフェノキシド基等が挙げられる。アリール基としては特に限定されるものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素またはヨウ素が挙げられる。

【0034】なお、上記一般式(4)において、 M^+ がAlで、 p と q がそれぞれ1、5のとき、 $\text{AlR}_{1.5}\text{X}_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣用的に $\text{Al}_1\text{R}_5\text{X}_5$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0035】上記一般式(4)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウム、 t -ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロロマグネシウム、エチルブromoマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボロン、トリエチルボロン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n -ヘキシルアルミニウム、トリ n -オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムとドリド、ジイソブチルアルミニウムとドリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブromiド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0036】これらのうち入手の容易さ及び活性の面から、アルキルアルミニウム化合物が好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウムまたはトリイソブチルアルミニウムが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0037】アルキル金属化合物の使用量は、遷移金属錯体1モルに対して0.1～10000当量であり、好ましくは3～3000当量、より好ましくは5～2000当量である。

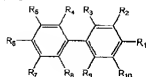
【0038】本発明において使用されるラジカルアニオンは、特に制限されるものではないが、例えば下記一般式(5)



(式中、 Ar 基は下記一般式(6)～(8)から選ばれた少なくとも1種以上を表し

【0039】

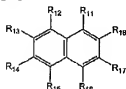
【化8】



(6)

【0040】

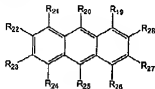
【化9】



(7)

【0041】

【化10】



(8)

【0042】(式中、R1からR28は各々独立して、水素原子、周期表13族、14族、15族または16族元素を含有する置換基であり、隣接する2つの置換基が環状構造若しくは、芳香族環を形成していても良く、Ar部位の芳香族環上の炭素原子が周期表15族または16族元素に置換されたヘテロ元素含有化合物である場合も含む。)M'は、アルカリ金属またはアルカリ土類金属から選ばれる1種以上の金属を表す。)で示される化合物が好適なものとして挙げられる。

【0043】一般式(5)に示されるAr化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、ビフェニル、フルオレン、4,4'-ビ(7-ブチル)ビフェニル、9H-ピリド[3,4-b]インドール等のビフェニル誘導体、ナフタレン、1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン、キノリン等のナフタレン誘導体、アントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、3,4-ベンゾピレン、2,3-ベンゾフルオレン、1,2-ベンゾ(ジフェニル)スルフィド、アクリジン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)アクリジン等のアントラセン誘導体を挙げることができる。

【0044】また、一般式(5)に示されるM'としてはリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属及びマグネシウム等のアルカリ土類金属を例示することができる。

【0045】これらラジカルアニオンは、公知の方法(例えば、新実験化学講座12、43頁(丸善)等)に従

い、エーテル系溶液中等で、上記Ar化合物とアルカリ金属またはアルカリ土類金属を接触させることにより容易に合成することができる。

【0046】このようなラジカルアニオンとして、ナトリウムナフタレン、ナトリウムビフェニル、リチウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、ナトリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、カリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)、リチウム(4,4'-ビ(7-ブチル)ビフェニル)、マグネシウムアントラセン等が挙げられる。これらのうち、アルカリ金属の取り扱いの容易さや、活性という観点からナトリウムナフタレン、ナトリウム(1-(N,N-ジメチルアミノ)ナフタレン)が好ましく用いられる。

【0047】ラジカルアニオンの使用量は、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体1モルに対して0.1~1.0倍モル、好ましくは1.5~5倍モルの範囲である。

【0048】本発明の三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなるエチレンの三量化触媒は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンを原料に、溶液中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されない。

【0049】この触媒を調製する際の遷移金属錯体の濃度は特に制限されないが、通常、溶液1あたり0.001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.001マイクロモル~10ミリモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。また、ここで用いられる溶液としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、シクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、即ち、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒は、それぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、エチレンの三量化反応時の遷移金属錯体濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0050】また、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物を接触させる際の温度は-100~-250℃、好ましくは0~200℃である。接触時間は特に制限されず、1分~24時間、好ましくは2分~2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行

なうことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0051】本発明のエチレンの三量化反応は、前記の遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンからなる触媒とエチレンを接触させることにより行うことができる。接触方法は特に制限されないが、例えば、三量化反応の原料であるエチレンの存在下に、遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンを接触させて、接触と同時に三量化反応を開始する方法、または遷移金属錯体とアルキル金属化合物及びラジカルアニオンを前もって接触させた後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1) 遷移金属錯体、アルキル金属化合物、ラジカルアニオン及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系に導入する、(2) アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体、ラジカルアニオン及びエチレンを導入する、(3) 遷移金属錯体及びラジカルアニオンを含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。また、後者の場合は、(1) 遷移金属錯体及びラジカルアニオンを含む溶液にアルキル金属化合物を導入した後、エチレンと接触させる、(2) アルキル金属化合物を含む溶液に遷移金属錯体及びラジカルアニオンを導入した後、エチレンと接触させる、という方法によりエチレンの三量化反応を行うことができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0052】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、 -100°C ～ 250°C であるが、好ましくは 0°C ～ 200°C である。反応圧力は、反応系がエチレン雰囲気であれば特に制限されないが、通常、絶対圧で $0.01\sim3000\text{ k g / c m}^2$ であり、好ましくは $0.1\sim30\text{ k g / c m}^2$ である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれていても何ら差し支えない。なお、エチレンの三量化反応におけるすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0053】本発明は、回分式、半回分式、連続式のいずれでも実施できる。エチレンの三量化反応終了後、反応液に、例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させることができる。失活した遷移金属錯体は公知の脱炭処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去できる。生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンを

蒸留分離する際の残渣として分離除去することができる。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すものであり、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】IR測定：IRは、島津製作所製 赤外分光光度計 (FTIR-8100) を用いて、メジオール法で測定した。

【0056】ガスクロマトグラフィーによる分析：反応液に含まれる炭素数4～8の生成物の定量は、GLサイエンス製 OV-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 280°C 、検出器温度 280°C に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.0\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を 40°C から 250°C まで昇温することにより行った。

【0057】また、炭素数10以上の生成物は、上記ガスクロマトグラフとは別途用意したGLサイエンス製 OV-1のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-14A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 300°C 、検出器温度 300°C に設定し、内部標準としてn-ヘプタンを用いた。分析は、このガスクロマトグラフに反応液を $1.5\mu\text{l}$ 注入した後、カラムの温度を 50°C から 300°C まで昇温することにより行った。

【0058】気体に含まれる生成物は、クロムパック製 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ のカラムを装着した島津製作所製 ガスクロマトグラフ (GC-9A) を用いて分析した。分析条件は、窒素キャリアを用い、インジェクション温度 200°C 、検出器温度 200°C 及びカラム温度 120°C に設定し、絶対質量法を用いた。分析は、このガスクロマトグラフに回収した気体を 0.2 ml 注入することにより行った。

【0059】参考例1

内容積 100 ml のシュレンク管に、J. Amer. Chem. Soc., 92, 5118 (1970)に記載の方法で合成した三脚型構造を有するトリス(3,5-ジメチル-1-ヒザゾリル)メタン 126 mg 、トリス(テトラヒドロフラン)クロムトリクロライド (I11) 143 mg 、テトラヒドロフラン 20 ml を加え、窒素雰囲気下で12時間攪拌した。生成した結晶をろ別し、トリス(3,5-ジメチル-1-ヒザゾリル)メタンクロムトリクロライド (I11) (以下、錯体Aと称する。)を得た。

参考例2

磁気回転子を付した内容積 200 ml のシュレンク管

に、ナフタレン12.8gとエチレングリコールジメチルエーテル100mlを窒素雰囲気下に採り、ついでナトリウム金属2.5gを添加し、室温で3時間攪拌した。生成したナトリウムナフタレンを0.5mol/lの1-メントールのエチレングリコールジメチルエーテル溶液により滴定し、1.0mol/lであることがわかった。

【0060】実施例1

温度計及び攪拌装置を備えた内容積150mlのガラス製耐圧反応容器に、参考例1で合成した錯体Aを3.6mgと乾燥したトルエン80ml及びナトリウムナフタレンの1mol/lエチレングリコールジメチルエーテル溶液0.012mlを入れ、混合攪拌した。

【0061】反応容器を80℃に加熱し、攪拌速度を1100rpmに調整後、エチレン圧により0.240mol/lのトリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液4.0mlを導入して、エチレンの三量化反応を開始し

た。反応容器内の絶対圧力を5kg/cm²となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続け、これらの反応条件を保った状態で30分反応を行なった。30分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0062】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液中にはポリエチレン等の固体分は認められなかった。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。結果を表1に示す。

【0063】実施例2

トリイソブチルアルミニウム/トルエン溶液を2.4ml加えた以外は、実施例1と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

組成	実施例1	実施例2
遷移金属錯体 μmol	錯体A 4.0	錯体A 4.0
アルキル金属化合物 μmol	1-Bu3Al 960	1-Bu3Al 590
ラジカルアニオン μmol	ナトリウムナフタレン 12	ナトリウムナフタレン 12
溶媒	トルエン	トルエン
反応条件		
反応温度 °C	80	80
反応圧力 kg/cm ²	5	5
反応時間 分	30	30
結果		
触媒活性 g-1-A/g-Cr-hr	5, 490	4, 750
液体中の 生成物分布 wt %		
C4	2.4	1.8
C6	96.1	97.0
C8	0.2	0.0
C10	0.9	0.8
C12+	0.4	0.4
C6純度 wt %	99.1	99.2

(注) C4：ブテン、C6：ヘキセン、C8：オクテン、C10：デセン、

C12：ドデセン以上の高級オレフィン、

C6純度：(1-ヘキセン/ヘキセン異性体の合計)×100

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、三脚型構造を有する中性の多座配位子が配位した遷移金属錯体とアルキル金属化合物およびラジカルアニオンからなるエチレンの三量

化触媒は、安定で取り扱いが容易であり、しかもこれを用いるとエチレンから効率よく、かつ高選択的に1-ヘキセンを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08F 4/605
10/02

識別記号

F I

C08F 4/605
10/02

テマコード(参考)

Fターム(参考) 4G069 AA02 BA21A BA21B BA27A
BA27B BC29A BC29B BC30A
BC31A BC32A BC33A BC34A
BC35A BC36A BC37A BC38A
BC39A BC40A BC41A BC42A
BC43A BC44A BC45A BC46A
BC47A BC48A BC49A BC50A
BC51A BC52A BC53A BC54A
BC55A BC56A BC57A BC58A
BC58B BC59A BC60A BC61A
BC62A BC63A BC64A BC65A
BC66A BC67A BC68A BC69A
BC70A BC71A BC72A BC73A
BC74A BC75A BD11A BD11B
BD12A BD12B BD13A BD14A
BD15A BD16A BB05A BE14A
BE22A CB47
4H006 AC21 BA02 BA03 BA06 BA14
BA44 BA46
4H039 CA19 CF10
4H050 AB40 WB11 WB17 WB21
4J028 AA01A AB00A AB01A AC00A
AC13A AC32A AC33A AC41A
AC42A AC45A AC46A AC47A
AC48A BA00A BA01B BB00B
BB01B BC01B BC04B BC09B
BC12B BC15B BC16B BC17B
BC19B BC24B BC27B CB04C
EB02 EB09 FA06 FA07